

氟元素的特殊性与考题解析

江西省德兴市第一中学 334200 林春辉

氟元素是最活泼的非金属元素,它在性质上有许多不同于其它卤素的方面。如 F_2 遇水发生剧烈反应,所以不存在“氟水”; F_2 能与某些稀有气体化合,生成多种稀有气体氟化物;氟化氢能与酸性氧化物 SiO_2 发生非氧化还原反应,且氟化氢是弱酸(浓度高时为强酸);氟化银易溶于水、无感光性,但氟化钙不溶于水等等。氟元素的这些特性常以隐蔽信息的形式出现在高考和竞赛试题中,较好地测试了学生的创新性思维能力。

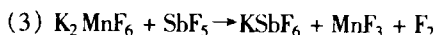
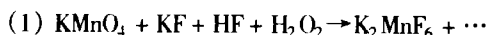
例1 氟气是氧化性最强的非金属单质,在加热条件下,等物质的量的氟气与烧碱完全反应,生成 NaF 、 H_2O 和另一种气体,该气体可能是()。

A. H_2 B. HF C. O_2 D. OF_2

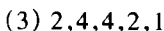
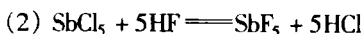
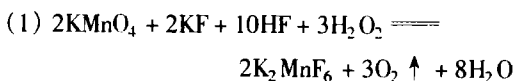
解析 根据题意写出: $2F_2 + 2NaOH \rightleftharpoons 2NaF$

+ $H_2O + X$,由原子守恒可推出 X 应是 OF_2 ,选 D。

例2 虽然氟元素早在 1810 年就被发现,但 170 多年来化学家试图用化学方法制单质氟的尝试一直未获成功。直到 1986 年 Karl Christe 终于由 HF 制得 F_2 。他提出的三步反应如下,试将它们完成并配平。



解析 利用电子得失守恒和原子守恒,不难得出答案。



► X 关系不可能是()。

A. $X = \frac{V}{22.4}$ B. $X < \frac{V}{22.4}$

C. $X > \frac{V}{22.4}$ D. $X \geq \frac{V}{11.2}$

解析 要求极值必须假设某一方等于零。

①设 $V(Cl_2) = 0$,则 $V L$ 全是 H_2 , H_2 不与 KOH 反应,所需 $X(KOH) = 0$,但 $V(Cl_2) \neq 0$,故 $X(KOH) > 0$;

②设 $V(H_2) = 0$,则 $V L$ 全是 Cl_2 ,虽无 HCl 生成,但 Cl_2 可与 KOH 反应, $n(Cl_2) : n(KOH) = 1 : 2 = \frac{V}{22.4} : X$,得 $X = \frac{V}{11.2} \text{ mol}$,但 $V(H_2) \neq 0$,只能 $X < \frac{V}{11.2} \text{ mol}$,即 X 取值范围有 $0 < X < \frac{V}{11.2}$ 选 D。

(3) 化学平衡计算中设右边 = 0(或左边 = 0)及达平衡时某物质浓度 > 0 的零技巧

例3 将等物质的量 X_2 和 Y_2 置于一密闭容器中,在一定条件下发生反应: $mX_2(g) + nY_2(g) \rightleftharpoons pZ(g)$,该反应达到平衡时,测得容器中

$c(X_2) = 0.9 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $c(Y_2) = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $c(Z) = 0.8 \text{ mol} \cdot L^{-1}$,则 Z 的化学式可能是()。

A. X_2Y_3 B. XY_3 C. X_2Y_4 D. X_3Y_2

解析 $mX_2(g) + nY_2(g) \rightleftharpoons pZ(g)$
平衡 $(\text{mol} \cdot L^{-1})$ 0.9 0.1 0.8

设右边 = 0,推导至起始状态, X_2 、 Y_2 的起始浓度分别为:

$$(0.9 + 0.8 \times \frac{m}{p}) \quad (0.1 + 0.8 \times \frac{n}{p}) \quad 0$$

题设 X_2 和 Y_2 是等物质的量:

$$(0.9 + 0.8 \times \frac{m}{p}) = (0.1 + 0.8 \times \frac{n}{p})$$

化简得: $p + m = n$,

因 p 、 m 、 n 为正整数,必有 $n \geq 2$;

① $n = 2$ 时, $p = 1$, $m = 1$,得 Z 为 X_2Y_4 ;

② 当 $n = 3$ 时,可能 $p = 2$, $m = 1$,得 Z 为 XY_3 ;

如 $p = 1$, $m = 2$,得 Z 为 X_4Y_6 。

因此,选 B、C。

(收稿日期: 2003-07-26)

说明 制取 F_2 的一般方法是在金属铜容器中, 在无氟化氢存在下, 电解熔化的氟化钾 KHF_2 。

例 3 将某种金属卤化物和浓硫酸在烧瓶里加热后, 可得到无色卤化氢气体, 则该金属卤化物是()。

- A. 氯化物 B. 氟化物
C. 碘化物 D. 溴化物

解析 氯化氢和氟化氢都可以由浓硫酸和相应的卤化物制取, 但氢氟酸能腐蚀玻璃, 不能在烧瓶里制取, 制氟化氢要在铅皿中进行。碘化氢和溴化氢有强还原性, 跟浓硫酸在加热条件下发生氧化还原反应, 也不能用该法制取, 选 A。

例 4 某温、某压下取三份等体积无色气体 A, 于 298K、353K、363K 下测得其摩尔质量分别为 $58.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $20.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $20.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 于 298K、353K、363K 下各取 1 L (气压相同) 上述无色气体分别溶于 10 L 水中, 形成的溶液均显酸性。

- (1) 无色气体是_____。
(2) 各温度下摩尔质量不同的可能原因是_____。

解析 根据题目提供的四条有关 A 的信息: ①无色气体; ②其水溶液显酸性; ③其摩尔质量随温度升高而减小; ④363 K 时的摩尔质量为 $20.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 综合分析可推出 A 为氟化氢。由于氟化氢分子间能形成氢键, 因而在一定温度范围内存在缔合平衡: $n(\text{HF}) \rightleftharpoons (\text{HF})_n$, 又因分子间氢键随温度升高而减弱, 导致缔合程度减小, 因而气体摩尔质量减小。缔合的氟化氢以单分子溶于水中, 在一定压强下, 一定量的缔合气体所含单分子的物质的量与绝对温度成反比, 与缔合气体的摩尔质量成正比, 故在三种不同温度下制成的三种溶液的物质的量浓度之比为:

$$\frac{58.0}{298} : \frac{20.6}{353} : \frac{20.0}{363} = 3.53 : 1.06 : 1.00。$$

答案: (1) HF (2) HF 以氢键缔合之故。

例 5 长期以来一直认为氟的含氧酸不可能存在。但是自 1971 年斯图杰尔和阿佩里曼(美)成功地合成了次氟酸后, 这种论点被强烈地动摇了。他们是在 0°C 以下将氟从细冰末的上面通过, 得到了毫克量的次氟酸。

(1) 写出次氟酸的结构式并指出各元素的氧化数。写出上述方法制备该酸的化学方程式。

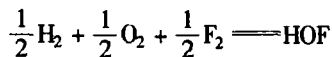
(2) 下面给出了几个分子或基团化学键的键能(单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): H_2 : 432, O_2 : 494, F_2 : 155, OH : 424, OF : 220, HF : 566。试计算次氟酸的生成热(即从单质生成 1 mol 该酸反应的热效应)。

(3) 为什么次氟酸不稳定? 试预测它分解的可能途径, 求出次氟酸分解反应的热效应。

(4) 次氟酸刹那间能被热水所分解。此时得到的溶液, 既表现有氧化性(对于碘化钠), 又表现有还原性(对于高锰酸钾)。试推断次氟酸在水解时能生成什么产物? 写出全部反应的化学方程式。

解析 (1) 结构式为 $H-O-F$, 各元素的氧化数为 $H+1, O 0, F-1$, 这是因为吸电子能力从强到弱顺序为 $F > O > H$, 所以一对共用电子对偏向氧偏离氢, 另一对共用电子对偏离氧偏向氟。化学方程式为: $F_2 + H_2O \rightleftharpoons HF + HOF$ 。

(2) 计算生成热时, 可写出由单质生成该化合物的化学方程式, 不管该反应是否能发生。



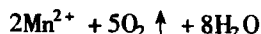
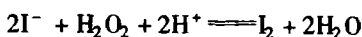
$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus &= \sum r_i(\text{B, E})_{\text{反应物}} - \sum r_i(\text{B, E})_{\text{生成物}} \\ &= \frac{1}{2}(432 + 494 + 155) - (424 + 220) \\ &= -103.5(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

(3) 不稳定的原因在于分子中同时存在有电中性的氧原子, 易极化的带正电的氢原子和带负电的氟原子, 分解的途径为:



$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus &= 2(424 + 220) - (2 \times 566 + 494) \\ &= -338(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

(4) 分解产物是过氧化氢, 化学方程式为:



例 6 在过量的氧气中燃尽 1.12 L (标准状况) 气体 Y, 燃烧后没有固体物质生成, 在 27°C 下, 气态生成物全部被过量石灰水吸收, 可以得到 6.95 g 沉淀。还是用原来的 1.12 L 气体装入一个

薄膜袋里,袋和气体的总质量为 2.2 g。请确定物质 Y 的分子式,并计算薄膜袋的质量。

解析 (1)

$$n(Y) = 1.12 \text{ L} / 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.050 \text{ mol}$$

$$M(Y) < 2.2 \text{ g} / 0.050 \text{ mol} = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因此,组成 Y 气体的元素只可能在短周期内。

(2) 能被石灰水吸收并生成沉淀的气态产物只可能为 CO_2 、 SO_2 和 HF 三种中的某种或某几种。

(3) 从 Y 的 $M < 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 可进一步推出, Y 只能含有 C 和 F 或 C、S、F 其中之一,不可能同时含有 C、S 或 S、F。

(4) 当 Y 中同时含有 1 个 C 和 1 个 F,生成的沉淀 CaCO_3 和 CaF_2 的质量为:

$$\begin{aligned} & 0.05 \text{ mol} \times 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.025 \text{ mol} \\ & \qquad \qquad \qquad \times 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ & = 6.95 \text{ g} \end{aligned}$$

符合题目要求,因此 Y 气体为 CH_3F ,其燃烧反应式为:



薄膜袋的质量为:

$$\begin{aligned} & 2.2 \text{ g} - 1.12 \text{ L} \times 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \\ & = 0.5 \text{ g} \end{aligned}$$

例 7 5 mL 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ag^+ 溶液与等物质的量的碱金属盐反应,待卤化物沉淀后在 200 W 灯泡下烘干,得到沉淀 $1.297 \times 10^{-2} \text{ g}$ 。问沉淀是什么物质?

解析 先假设最终得到的沉淀为卤化银 (AgX)。为了确定 X 的种类,需计算其摩尔质量:

$$\begin{aligned} M(\text{AgX}) &= 1.297 \times 10^{-2} \text{ g} \div 5 \times 10^{-3} \text{ L} \\ & \qquad \qquad \qquad \div 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ & = 25.94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由于小于 Ag^+ 的摩尔质量,故此假设不成立。

通过审题发现沉淀“在 200 W 灯泡下烘干”,因卤化银具有感光性,故再假设沉淀为 Ag_2CO_3 。 $n(\text{Ag}) = 1.297 \times 10^{-2} \text{ g} \div 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 。远小于原溶液中 Ag^+ 的物质的量,这与题目“等物质的量”反应相矛盾,故此假设也不成立。

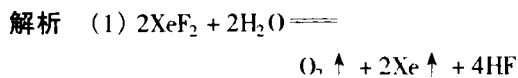
两次假设失败的主要原因是思维定势和审题不严密,把“卤化物沉淀”与“卤化银沉淀”相同对待,能否变换角度,再次假设卤化物沉淀是碱金属的卤化物(设化学式为 RY)呢? 这需要有创新意识! 运用第一次计算结果得知: $M_r(\text{RY}) = 25.94$,当 R 为 Li 时,则 $A_r(\text{Y}) = 19.0$,恰为 F 的相对原子质量。符合题意。即沉淀是 LiF 。

例 8 氯、溴、碘同属于元素周期表中 VII A 族。人们很早就得到高氯酸和高碘酸及其盐,但无论用什么方法都得不到 +7 价溴的化合物。因此在很长一个时期,人们认为溴不会表现 +7 价。1968 年,有个名叫 Appelman 的化学家发现不久的 XeF_2 和 HBrO_3 反应,首次检验出了 BrO_4^- 离子。随后在 1971 年用 XeF_2 和含 KOH 、 KBrO_3 的水溶液反应,得到了很纯的 KBrO_4 晶体。

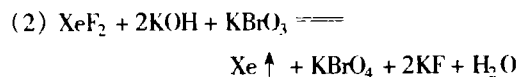
(1) 已知 XeF_2 跟水反应放出氧气和氙气,氟则以化合态留在水溶液里,试写出配平的化学反应方程式:____,该反应的氧化剂是____,被氧化的元素是____。

(2) 写出 XeF_2 和含 KOH 、 KBrO_3 的水溶液反应得到 KBrO_4 晶体的化学方程式_____。

(3) 试根据上面的信息指出高溴酸根的稳定性和溶液 pH 的关系_____。



XeF_2 , 氧元素



(3) BrO_4^- 的稳定性随 pH 增大而提高。

说明 1962 年德国的 R. Hoppe 在合成 XeF_2 时,想像稀有气体太难形成化合物,需要有外场来帮助,设计了一个极其复杂的电火花放电反应器,后来却发现,将一定比例的氟和氙混合,只要用日光照一照,就可以很容易地得到 XeF_2 的无色晶体。

稀有气体化合物的合成宣布了 8 电子稳定构型理论的破灭,也导致了一些新物质的合成。如今,化学家们正在努力合成更多的稀有气体化合物。